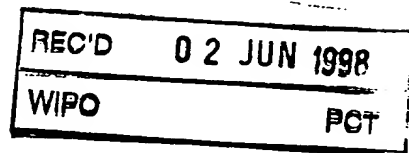


Helsinki 29.04.98

09/367447
FI 98 / 00329

09/402674

ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT



Hakija Applicant	NESTE OY Espoo
Patenttihakemus nro Patent application no	980730
Tekemispäivä Filing date	31.03.98
Etuoikeushak. no Priority from appl.	971548 FI 971549 FI
Tekemispäivä Filing date	11.04.97 11.04.97
Kansainvälinen luokka International class	C 07C
Keksinnön nimitys Title of invention	

"Etenkin fluorattujen jäähdytysnesteiden kanssa käytettävät
polyoli- ja kompleksierit"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja
jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan
annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista ja
tiivistelmästä.

This is to certify that the annexed documents are true copies
of the description, claims and abstract originally filed with
the Finnish Patent Office.

Satu Vasenius
Satu Vasenius
Joestopäällikkö

PRIORITY DOCUMENT

Maksu 250,- mk
Fee 250,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A
Address: P.O.Box 1160
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Puhelin: 09 6939 500
Telephone: + 358 9 6939 500

Telefax: 09 6939 5204
Telefax: + 358 9 6939 5204

Etenkin fluorattujen jäähdytysnesteiden kanssa käytettävät polyoli- ja kompleksiestetit

5 Esillä oleva keksintö koskee patenttivaatimusten 1, 3, 5 ja 7 johdantojen mukaisia jäähdytysneste-koostumusta. Tällaiset koostumukset sisältävät yleensä kloorittoman fluorihilivetypohjaisen jäähdytysaineen sekä siihen sekoittuneen, polyoliesteriä sisältävän voiteluaineen.

10 Keksintö koskee myös patenttivaatimuksen 16 mukaisia kompleksiestereitä sekä näiden käyttöä voiteluaineissa.

15 Polyoliesterityyppisten voiteluaineiden kehitys on viime aikoina ollut nopeaa, mikä johtuu useilla sovellusalueilla tapahtuvasta kehityksestä. Näitä tuotteita voidaan käyttää sellaiseen perusvoiteluaineena esimerkiksi lentokone- ja kaasuturbiinimoottoreissa tai seoksena hiilivetypohjaisten voiteluaineiden kanssa, biohajoavina hydraulioöljyinä, kompressorioöljyinä, metallien työstö-öljyinä sekä erityisesti fluorattujen jäähdytysnesteiden kanssa liuokoisena voiteluainekomponenttina jäähdytyskompressoreissa niiden suotuisien liuokoisuusominaisuuksien ja hyvän teknisen stabiilisuuden johdosta.

20 Jäähdytysnesteiden kanssa on ehdotettu käytettäväksi yleisesti mm. neopentyyliglykolin ja pentaerytritolin estereitä. Vaikka näillä tunnetuilla estereillä on periaatteessa hyvät voiteluaine ominaisuudet, niiden liuokoisuus kloorittomaan fluorihilivetyihin on useimmiten vain tyydyttävä. Tästä syystä ne kaikki eivät toimi riittävän hyvin juuri fluorattujen hiilivetyjä sisältävissä jäähdytysneste-koostumuksista.

25 Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnettuihin ratkaisuihin liittyvät epäkohdat ja saada aikaan uudenlaisia polyoli- ja kompleksiestereitä, joita voidaan käyttää etenkin fluorattujen jäähdytysnesteiden kanssa voiteluaineina. Keksinnön tarkoituksena on edelleen saada aikaan uudenlaisia estereitä, jotka soveltuvat yleisesti voiteluaineiden perusöljyiksi.

30 Keksintö perustuu siihen havaintoon, että 3-hidroksi-2,2-dimetyylipropyli-3-hidroksi-

2,2-dimetyylipropionaatti eli hydroksipivalyylihydroksipivalaatin polyoli- tai kompleksiest-
 terit, joilla on hyvät voiteluaineominaisuudet, liukenevat myös hyvin tai erittäin hyvin
 fluorattuihin jäähdytysnesteisiin ja ne soveltuvat siksi käytettäväksi tällaisia jäähdytysnes-
 teitä sisältävissä jäähdytysaineseoksissa. Etenkin voiteluaineina käytetään polyoliestereitä,
 5 joissa polyoli on HPHP (hydroksipivalyylihydroksipivalaatti) joko sellaisenaan tai yhdessä
 toisen polyolin, kuten NPG:n, BEPD:n, ETHD:n, TMP:n, TME:n tai PE:n kanssa ja kar-
 boksyylihappo on $C_5 - C_{18}$ lineaarinen tai haaroittunut monokarboksyylihappo tai hydroksi-
 happo, kuten hydroksipivaliinihappo tai mono- ja dikarboksyylihappojen, kuten adipiini-
 hapon, sebaasiinihapon, atselaniinihapon, dimetyylimalonihapon tai syklisen anhydridien
 10 seos.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle jäähdytysainekoostumukselle on pää-
 asiallisesti tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimusten 1, 3, 5 ja 7 tunnusmerk-
 kiosissa.

15 HPHP:n kompleksiestetit ovat uusia ja käyttökelpoisia voiteluöljyjen perusöljyjä. Uusille
 estereille on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 16 tunnusmerkkiosas-
 sa.

20 Keksinnön avulla saavutetaan huomattavia etuja. Niinpä, kuten edellä todettiin, HPHP:n
 estereillä on hyvät voiteluaineominaisuudet sekä hyvä liukoisuus jäähdytysnesteinä käytet-
 tyihin HFC-yhdisteisiin. Öljyjen perusraaka-aineet voidaan tuottaa taloudellisesti edullisel-
 la okso-prosessilla (hydroformulointi). Öljyjen ominaisuuksia voidaan helposti modifioida
 käyttökohteen mukaan vaihtelemalla joko esterien polyolien suhdetta (HPHP:n määrä voi
 25 olla 100 - 5 mol-% polyolin kokonaismäärästä), esteröitävää karboksyylihappoa ja/tai
 esteröivien karboksyylihappojen keskinäistä suhdetta. Käyttämällä haaroittuneita hiilivety-
 jä voidaan liukoisuutta parantaa ja käyttämällä kaksiarvoisia happoja voidaan viskositeet-
 tia nostaa.

30 Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selostuksen
 ja muutaman sovellusesimerkin avulla.

Esillä olevat esterit käsittävät 3-hydroksi-2,2-dimetyylipropyyli-3-hydroksi-2,2-dimetyyli-propionaatin polyoli- ja kompleksiesterit. "Polyoliestereillä" tarkoitetaan tällöin mm.

estereitä, joiden karboksyyli ryhmä on yksiarvoinen happo tai tämän anhydridi. Tässä keksinnössä "polyoliesteri" -käsite kattaa yleisessä muodossaan myös "kompleksiesterit",

5 jotka ovat estereitä, joissa ainakin osa esteröivistä karboksyylihapoista on kaksiarvoisia.

Tavallisesti näiden happojen molemmat karboksyyli ryhmät reagoivat alkoholien kanssa, jolloin saadaan oligomeerisiä esteriyhdisteitä, jotka sisältävät kaksi alkoholitähdettä ja yhden karboksyylihappotähteen. Kompleksiestereihin luetaan myös ne esterit, joiden kar-

boksyylihappotähteen muodostaa hydroksi hapot, joissa on läsnä sekä hydroksyyli ryhmä
10 että karboksyyli-happoryhmä. Karboksyyli ryhmä reagoi tällöin esim. polyolin kanssa ja hydroksyyli ryhmä toisen karboksyyli hapon karboksyyli ryhmän kanssa.

"Polyoli" tarkoittaa yhdistettä, jossa on ainakin kaksi hydroksyyli ryhmää. Keksinnön

mukaan HPHP voidaan esteröidä sellaisenaan (eli voidaan tuottaa polyoliesteri yhdessä

15 jonkin toisen polyolin kanssa, joista esimerkkeinä voidaan mainita NPG (neopentyyli gly-

koli), BEPD (2-butyli-2-etyli-1,3-propaani-dioli), ETHD (2-etyli-1,3-heksaanidioli),

TMP (trimetyli propaani), TME (trimetyli etaani), PE (pentaerytritioli), TMPD (2,2,4-

trimetyli pentadioli) ja CHDM (1,4-dimetyli sykloheksaani). Näistä polyoleista kemialli-

sesti ja teknisesti stabiilit polyolit, joiden 2-hiilessä ei ole vetyä tai jotka ovat (steerisesti)

20 vahvasti estyneitä, kuten NPG, ETHD, CHDM ja BEPD, ovat erityisen edullisia.

Edullisesti polyoliesterien seokset muodostetaan sekoittamalla polyolit keskenään ja este-
röimällä näin saatu seos *in situ*.

25 Keksinnön ensimmäisen edullisen sovellutusmuodon mukaan saadaan aikaan jäähdy-

tysaineseos, joka sisältää polyoliesteriä, joka kokonaan tai lähes kokonaan (yli 95 mooli-%, jopa 100 %) koostuu HPHP:n esteristä.

Keksinnön toisen edullisen sovellutusmuodon mukaan saadaan aikaan jäähdytysaineseos,

30 joka sisältää HPHP:n polyoliesterin lisäksi ainakin TMP:n, TME:n, PE:n tai TMPD:n

esterin missä vain halutussa suhteessa. Edullisesti HPHP muodostaa kuitenkin esteriseok-
sen polyolitähteen pääosan. eli sen mooliosuus on 50 % - 100 %.

Keksinnön kolmannen edullisen sovellutusmuodon mukaan saadaan aikaan jäähdytysaineseos, joka sisältää HPHP:n polyoliesteri lisäksi BEPD:n polyoliesterin, jolloin BEPD:n ja HPHP:n moolisuhde on 5:95 - 99:1.

5

Keksinnön neljännen edullisen sovellutusmuodon mukaan saadaan aikaan jäähdytysaineseos, joka sisältää HPHP:n polyoliesteri lisäksi NPG:n, ETHD:n tai CHDM:n polyoliesterin. ja BEPD, ovat erityisen edullisia.

10 HPHP tai HPHP:n ja jonkin toisen polyolin seos esteröidään lineaarisella tai haaroittuneella C_4 - C_{18} karboksyylihapolla tai tämän anhydridillä. Esimerkkeinä alifaattisista, lineaarisista tai haaroittuneista, tyydytetyistä tai tyydyttämättömistä C_4 - C_{18} -karboksyylihapoista, joita voidaan käyttää HPHP:n esterien valmistukseen voidaan mainita seuraavat:

15 I tyydytetyt, lineaariset C_4 - C_{18} -karboksyylihapot, butaanihappo (voihappo), penttaanihappo (valeriaanahappo), heksaanihappo (kapronihappo), heptaanihappo, oktaanihappo (kapryylihappo), nonaanihappo (pelargonihappo), dekaanihappo (kapriinihappo), dodekaanihappo (lauriinihappo) ja heksadekaanihappo (palmiitiinihappo) sekä näiden seokset,

20 II tyydytetyt, haaroittuneet C_4 - C_{16} -karboksyylihapot: 2-etyyliheksaanihappo, isononaanihappo ja 3,5,5-trimetyyliheksaanihappo;

III tyydyttämättömät, lineaariset C_4 - C_{18} -karboksyylihapot: 3-buteeni (vinyylietikkahappo);

IV tyydyttämättömät, haaroittuneet C_4 - C_{18} -karboksyylihapot.

25

Sekaestereissä eri lineaaristen ja haaroittuneiden karboksyylihappojen suhteet voivat vaihdella laajalla alueella. Tyypillisesti lineaarisista (lineaarisia) karboksyylihappoja on 1-100 mol-% karboksyylihappojen määrästä, edullisesti noin 10 - 90 mol-%. Haaroittuneita karboksyylihappoja on vastaavasti 99 - 1 mol-%, edullisesti noin 90 - 10 mol-%. Etenkin on mahdollista valmistaa polyoliestereitä, jotka sisältävät 10 - 50 mol-% ainakin yhtä lineaarista karboksyylihappoa ja 90 - 50 mol-% haaroittunutta karboksyylihappoa.

30

Valmistettaessa HPHP:n polyoliestereitä valitaan sopivimman esteröiviksi karboksyylihapoiksi 4 - 14 hiiliatomia sisältävät lineaariset tai haaroittuneet hapot, joista esimerkkinä voidaan mainita oktaani-, 2-etyyliheksaani- ja lauriinihappo.

- 5 Esteröivistä hydroksihapoista voidaan mainita seuraavat: hydroksipivaalihappo (HPAA), maitohappo, sitruunahappo ja dimetylolipropionihappo (DMPA).

Edellisten lisäksi esteröivänä karboksyylihappona voidaan käyttää kaksiemäksistä karboksyylihappoa, kuten oksaalihappo, malonihappo, dimetyylimalonihappo, meripihkahappo, glutaarihappo, adipiinihappo, sebasiinihappo, pimeliinihappo, suberiinihappo tai atselaniinihappo. Voidaan myös käyttää syklistä anhydridiä, kuten meripihkahappoanhydridiä tai sen alkyyl johdannaisesta, tai trimellititiinianhydridistä. Myös aromaattiset anhydrit, kuten ftaalihappoanhydridi, ovat pienissä määrissä mahdollisia.

- 15 Polyolien esteröintiaste on 50 - 100 %, edullisesti mahdollisimman korkea, ainakin noin 90 %. Kompleksiestereissä yksi- ja kaksiemäksisten karboksyylihappojen suhde on 50:50 - 95:5.

HPHP:n tai HPHP:n ja ainakin yhden toisen polyolin estereistä/sekaestereistä/kompleksiestereistä voidaan valmistaa jäähdytysnestekoostumuksia. Nämä sisältävät jäähdytysaineena kloorittoman fluorihiiilivedyn. Esimerkkeinä koostumusten hiilivetykomponentista mainittakoon seuraavat: fluorihiiilivety 134 (1,1,2,2-tetrafluorietaani), fluorihiiilivety 134a, fluorihiiilivety 143 (1,1,2-trifluorietaani), fluorihiiilivety 143 a (1, 1, 1 -trifluorietaani), fluorihiiilivety 152 (1,2-difluorietaani) tai fluorihiiilivety 152a (1,1-difluorietaani). Näistä yhdisteistä

25 fluorihiiilivetyä 134a pidetään yleensä edullisena. Fluorihiiilivetyjen seoksia voidaan myös käyttää. Näistä esimerkkeinä mainittakoon fluorihiiilivetyseos 407 (hiilivetyjen 32, 125 ja 134a seos) ja fluorihiiilivetyseos 410 (hiilivetyjen 32 ja 125 seos).

Käyttökohteen mukaan esteriltä vaaditaan ISO-standardin mukainen viskositeetti vaihtelee välillä 5 ja 200 cSt (40 °C). Alhaisia (5 - 10) ja keskisuuria (22 - 32) viskositeetteja tarvitaan esim. jääkaapeissa ja muissa pienehköissä jäähdytyslaitteissa. Korkean viskositeetin (46 - 68) sovelluksia tarvitaan esim. ilmastoinnin jäähdytyslaitteissa.

Kuten alussa jo todettiin, voidaan valmistettavien estereiden viskositeetti saada halutuksi valitsemalla sopivasti esteröivät karboksyylihappokomponentit ja/tai lisäämällä jotain toista polyolia HPHP:n sekaan. Niinpä tavanomaisilla lineaarisilla ja haaroittuneilla karboksyylihapoilla (C_8 - C_{12}) saadaan estereitä, joiden viskositeetit ovat noin 15-22 cSt 40 °C:ssa. Viskositeetti-indeksit ovat noin 100 ja jäähmepisteet alle -40 °C. Lisäämällä haaroittuneen karboksyylihapon osuutta saadaan esterien liukoisuus kasvamaan. Tuomalla esteröintiin kaksiarvoinen karboksyylihappo ja etenkin käyttämällä sitä yhdessä lineaaristen ja haaroittuneiden happojen kanssa saadaan tuotteen viskositeetti kasvamaan. Kylmäominaisuudet ja hyvä liukoisuus säilyvät. Sekoittamalla HPHP jonkin toisen polyolin kanssa ennen esteröintiä voidaan esterin viskositeettiä vielä entisestään kasvattaa ilman, että liukoisuus huononee. Viskositeetti nousee tällöin jopa korkean viskositeetin alueelle.

Esimerkkeinä erityisen edullisista estereistä voidaan mainita seuraavat:

- I HPHP:n polyoliesterit, jotka sisältävät 30-60 mol-%:a lineaarista karboksyylihappoa ja 70-40 mol-%:a haaroittunutta karboksyylihappoa;
- II HPHP:n kompleksierit, jotka sisältävät 1-10 mol-%:a kaksiemäksistä karboksyylihappoa ja 90-99 mol-%:a lineaarista ja/tai haaroittunutta yksi-arvoista karboksyylihappoa; sekä
- III HPHP:n ja NPG:n/BEPD:n kompleksierit, jotka sisältävät 4-30 mol-%:a kaksiemäksistä karboksyylihappoa ja 96-70 mol-%:a lineaarista ja/tai haaroittunutta yksi-arvoista karboksyylihappoa (ks. taulukko 4).

Kuten yllä todettiin ovat HPHP:n kompleksierit kuten myös HPHP:n ja jonkin toisen polyoli seoksen kompleksierit ovat jo sellaisinaan uusia tuotteita, joita voidaan käyttää voiteluainekoostumuksissa eri tarkoituksia varten. Esterit toimivat näiden koostumusten perusöljyinä, jolloin koostumuksissa käytetään tavallisesti lisäainetta (0 - 20 paino-%), joiden tehtävänä on modifioida koostumuksia niin, että ne soveltuvat paremmin eri käyttötarkoituksiin. Niinpä ne soveltuvat jäähdytysnestekoostumusten lisäksi kaikkiin johdannossa mainittuihin voiteluainesovelluksiin.

Esimerkkeinä tyypillisistä lisäaineista mainittakoon seuraavat: antioksidantit, kulumisenes-

toaineet, detergentit, vaahdonestoaineet ja korroosionsuoja-aineet.

Sopivista antioksidanteista voidaan mainita fenolit, kuten 2,6-di-t-butyyli-4-metyylifenoli ja 4,4'-metyyleeni-bis(2,6-di-t-butyylifenoli); aromaattiset amiinit, kuten p,p-dioktyylifenyyliamiini, mono-oktyylidifenyyliamiini, fenotiatsiini, 3,7-dioktyylifenotiatsiini, fenyylimini, 5 naftyyliamiini, fenyylimini, alkyylifenyyli-1-naftalamiini ja alkyylifenyyli-2-naftalamiini, sekä rikkiptoiset yhdisteet, kuten ditiofosfaatit, fosfiitit, sulfidit ja ditiometallisuolat, kuten bentsoatiatsoli, tina-dialkyyliditiofosfaatit ja sinkki-diaryyliditiofosfaatit.

Sopivia kulumisenestoaineista ovat esim. fosfaatit, fosfaattiesterit, fosfiitit, tiofosfiitit, 10 kuten sinkki-dialkyyliditiofosfaatit, sinkki-diaryyliditiofosfaatit, trikresyylifosfaatit, klooratut vahat, faktisoidut rasvat ja olefiinit, kuten tiodipropionihappoesterit, dialkyylisulfidit, dibentsyylisulfidit, dialkyylipolysulfidit, alkyylimerkaptaanit, dibentsentiofeenit ja 2,2'-ditiobis(netsotiatsoli); orgaaniset lyijy-yhdisteet, rasvahapot, molybdeenikompleksit, kuten 15 molybdeenidisulfidi, halogeenisubstituoidut orgaaniset piiyhdisteet, boraatit ja halogeenisubstituoidut fosforiyhdisteet.

Esimerkkeinä sopivasta detergenteistä mainittakoon sulfonaatit, aromaattiset sulfonihapot, jotka on substituoitu alkyyleillä, joilla on pitkä ketju, fosfonaatit, tiofosfonaatit, fenolaatit, 20 alkyylifenolien metallisuolat sekä alkyylisulfidit.

Tyypillisiä vaahdonestoaineita ovat silikoniöljyt, esim. dimetyylipolysiloksaanit, ja organosilikaatit, kuten dietyylisilikaatit.

Korroosionestoaineiden esimerkkejä ovat orgaaniset hapot, amiinit, fosfaatit, alkoholit, 25 sulfonaatit ja fosfiitit.

Keksinnön mukaiset esterit valmistetaan tavanomaisella esteröintireaktiolla, jossa polyoli tai polyolien seos saatetaan reagoimaan hapon, happoanhydridin tai näiden seoksen kanssa.

Keksinnön kannalta sopivia esteröintikatalyyttejä ovat erilaiset hapot, kuten rikkihappo, 30 suolahappo, p-tolueenisulfonihappo, butyyliitanaatti, tinaoksidi jne.

Reaktiovaiheessa polyoli tai polyolien seos saatetaan reagoimaan happokomponenttien kanssa käyttämällä happoylimäärää (0-10 mooli-%), edullisesti noin 0,1-5 mooli-%, erityisen edullisesti noin 1 mooli-%. Reaktiolämpötila on 150 - 230 °C, edullisesti 170 - 220 °C ja erityisen edullisesti noin 190 - 210 °C.

5

Esteröinti voidaan suorittaa panos- tai puolipanosreaktiolla esimerkiksi siten, että loput haposta lisätään myöhemmin. Tyypillisimmillään esteröinti suoritetaan sulatilassa, mutta hiilivetytyyppisen väliaineen, kuten tolueenin tai ksyleenin, käyttö on mahdollista. Tuote neutraloidaan joko perinteisiä emäksiä (NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃ jne.) tai orgaanisia amiineja käyttämällä ja pestään. Esterituotteen puhtausaste on edullisesti yli 85 %, etenkin yli 90 % ja esterin happoluku on sopivimman alle 0,1 mg KOH/g.

10

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä. Ne eivät kuitenkaan rajoita keksinnön suojapiiriä.

15

Esimerkki 1

Esterien liukoisuuden määrittäminen

20

Liukoisuus fluorattuihin hiilivetyihin määritetään seuraavasti: 1 ml testattavaa esterä mitataan koeputkeen ja suljetaan korkki. Koeputki asetetaan kylmähauteeseen -30 °C:n lämpötilaan. Kun koeputken ja esterin lämpötila on asettunut -30 °C (noin 5 minuutin kuluttua), fluorattuajäähdytysainetta, kuten R-134a, lisätään siten, että seoksen kokonaistilavuus on 10 ml.

25

Esteri-kylmäaineseoksen annetaan seistä hauteessa -30 °C:n lämpötilassa mahdollisesti välillä kevyesti sekoittaen. Noin 15 minuutin kuluttua seosta tarkastellaan silmämääräisesti ja havainnoidaan, onko seos yhdessä vai kahdessa faasissa. Mikäli esterä ja jäähdytys muodostavat yhden faasin, esterä liukenee täysin jäähdytysaineeseen. Mikäli seoksessa on kaksi faasia, esterä on joko osittain tai täysin liukenematon jäähdytysaineeseen.

30

Esimerkki 2**HPHP esterien valmistus**

HPHP esterien valmistusta on kuvattu seuraavassa käyttämällä HPHP:n ja heptaanihapon esterinä esimerkkinä.

Raaka-aineet punnittiin lasikolviin seuraavan ohjeen mukaan: HPHP 50 g ja heptaanihappo 64,4 g. Katalyyttinä käytettiin 0,17 g tinaoksidia. Esteröinti suoritettiin sekoittaen sähkömoottorisekoittajalla ja typettäen reaktioseosta noin 210 °C:ssa. Reaktio oli edennyt loppuun 7 tunnissa.

Tinaoksidi poistettiin tuotteesta suodattamalla. Reaktioseoksesta neutraloitiin happoylimäärä 2 - 5 paino-%:lla trietyyliamiinia. Neutralointi suoritettiin noin 80 °C:ssa ja se kesti 3 tuntia. Reaktioseokseen lisättiin 2 - 5 p-%:a lämmintä vettä ja sekoitettiin varovasti. Reaktioseoksessa liuottimena käytettiin heptaania. Mahdollisesti muodostunut amiinikarboksyylihapon suola tai kompleksi erotettiin. Liuotin ja reagoimaton trietyyliamiini poistettiin vakuumitisaamalla. Lopputuote suodatettiin. Tulokset on kerätty taulukkoon 1.

Taulukko 1. HPHP:n polyoliesteri

Näyte	Polyoli	Hapot (mol-%)	V ₄₀	V ₁₀₀	VI	JP(°C)	Liukoisuus R-134a:han	
							-30 °C	-50 °C
1	HPHP	Hep- taanihappo (100)	11,63	2,98	111	-	Erin- omainen	Erin- omainen

Esimerkki 3**HPHP esterien valmistus asyklisistä happoanhydrideista**

HPHP esterien valmistusta on kuvattu seuraavassa käyttämällä HPHP:n ja isovoihappoan-

hydridin esterä esimerkkinä.

- 5 Raaka-aineet punnittiin lasikolviin seuraavan ohjeen mukaan: HPHP 17,5 g ja isovoihappoanhydridi 19,36 g. Katalyyttinä käytettiin 0,37 g metaanisulfonihappoa. Esteröinti suoritettiin lisäämällä anhydridi ja katalyytti tiputussuppilosta HPHP:n sekaan 2 tunnin aikana, jonka jälkeen reaktioseosta sekoitettiin noin 150 °C:ssa 2 tuntia.

- 10 Reaktioseoksesta neutraloitiin happoylimäärä ja katalyytti pesemällä tuotetta erotussuppilossa 3 x 25 ml 5 %:lla natriumkarbonaattiliuoksella ja 3 x 25 ml:lla vettä. Mahdollisesti muodostut karboksyylihapon natriumsuola tai kompleksi erotettiin. Lopuksi tuote kuivatettiin natriumsulfaatilla ja suodatettiin. Muita estereitä valmistettiin sopivasti olosuhteita muuttamalla. Tulokset on kerätty taulukkoon 2.

Taulukko 2. HPHP:n happoanhydridiesterit

Näyte	P lyoli	Anhydridi (mol-%)	V ₄₀	V ₁₀₀	VI	Liukoisuus R-134a:han	
						-30 °C	-50 °C
2	HPHP	Isovoihappoan- hydridi	7,44	2,14	82	Erinomai- nen	
5	3	HPHP	2-etyyllibu- taanihappoan- hydridi	11,84	2,79	64	Erinomai- nen Erinomai- nen

Esimerkki 4**HPHP kompleksiesterien valmistus**

10

HPHP kompleksiesterien valmistusta kuvataan käyttämällä HPHP:n, oktaanihapon ja adipiinihapon esterä esimerkkinä.

15

Raaka-aineet punnittiin lasikolviin seuraavan ohjeen mukaan: HPHP 100 g, oktaanihappo 94,8 g ja adipiinihappo 24,0 g. Katalyyttinä käytettiin 0,328 g tinaoksidia. Esteröinti suoritettiin sekoittaen ja typettäen reaktioseosta noin 210 °C:ssa. Reaktio oli edennyt loppuun 7 tunnissa.

20

Reaktioseoksesta neutraloitiin happoylimäärät 5 paino-%:lla trietyyliamiinia. Neutralointi suoritettiin noin 80 °C:ssa ja se kesti 3 tuntia. Reaktioseokseen lisättiin 5 p-%:a lämmintä vettä ja sekoitettiin varovasti. Mahdollisesti muodostut amiinikarboksyylihapon suola tai kompleksi erotettiin. Tämän jälkeen reaktioseos pestiin laimealla mineraalihapolla (1 molaarinen H₃PO₄) ja sen jälkeen pestiin 1-2 kertaa lämpimällä vedellä. Lopuksi tuote kuivattiin natriumsulfaatilla ja suodatettiin. Muita kompleksiestereitä valmistettiin sopi-

25

vasti olosuhteita muuttamalla. Tulokset on kerätty taulukkoon 3.

Taulukko 3. HPHP:n kompleksiesterit

Näyte	Polyoli	Hapot (mol-%)	V ₄₀	V ₁₀₀	VI	JP (°C)	Liukoisuus R-134a:han	
							-30 °C	-50 °C
4	HPHP	C ₈ (80) AA (20)	39,8	7,06	140	-51	Hyvä	
5	HPHP	C ₈ (80) SA (20)	50,5	8,75	154	-51	Erinomai- nen	Erinomai- nen

AA = adipiinihappo

SA = sebasiinihappo

C₈ = oktaanihappo**Esimerkki 5****HPHP:n polyoli/kompleksiesterien valmistus**

Esimerkin 4 menetelmää noudattamalla valmistettiin HPHP:n ja eräiden muiden polyolien muodostamien seosten kompleksiesterit. Tulokset on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. HPHP:n polyoli/kompleksi esterit

Näyte	Polyoli (mol-%)	Hapot (mol-%)	V ₄₀	V ₁₀₀	VI	JP (°C)	Liukoisuus R-134a:han	
							-30 °C	-50 °C
6	HPHP(60) BEPD (40)	C ₈ (90) AA (10)	19,78	4,32	128	-63	Tyydyt- tävä	
7	HPHP (60) BEPD (40)	C ₈ (80) AA (20)	33,20	6,15	136	-54	Hyvä	
8	HPHP (90) BEPD (10)	C ₈ (90) AA (10)	21,57	4,61	133	-60	Erinomai- nen	Erinomai- nen
9	HPHP (60) NPG (40)	C ₈ (80) AA (20)	23,69	5,06	147	-63	Erinomai- nen	
10	HPHP (90) BEPD (10)	C ₈ (80) AA (20)	32,83	6,14	137	-60	Erinomai- nen	

BEPD = 2-butylyli-2-etyyli-1,3-propaanidioli, NPG = neopentyyliglykoli

Patenttivaatimukset:

1. Jäähdytysaineseos, joka käsittää kloorittoman fluorihilivetypohjaisen jäähdytysaineen sekä siihen sekoittuneen, polyoliesteriä sisältävän voiteluaineen, t u n n e t t u siitä, että
5 polyoliesteri koostuu oleellisesti kokonaan 3-hydroksi-2,2-dimetyylipropyli-3-hydroksi-2,2-dimetyylipropionaatin esteristä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että polyoliesteri koostuu yli 95 mooli-%:sesti 3-hydroksi-2,2-dimetyylipropyli-3-hydroksi-2,2-
10 dimetyylipropionaatin esteristä.
3. Jäähdytysaineseos, joka käsittää kloorittoman fluorihilivetypohjaisen jäähdytysaineen sekä siihen sekoittuneen, polyoliesteriä sisältävän voiteluaineen, t u n n e t t u siitä, että polyoliesteri käsittää 3-hydroksi-2,2-dimetyylipropyli-3-hydroksi-2,2-dimetyylipropio-
15 naatin esterin sekä trimetylolipropaanin, trimetylolietaanin, pentaerytritolin tai 2,2,4-trimetyylipentadiolin esterin seoksen.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että 3-hydroksi-2,2-dimetyylipropyli-3-hydroksi-2,2-dimetyylipropionaatin mooliosuus on 50 - 100 %.
- 20 5. Jäähdytysaineseos, joka käsittää kloorittoman fluorihilivetypohjaisen jäähdytysaineen sekä siihen sekoittuneen, polyoliesteriä sisältävän voiteluaineen, t u n n e t t u siitä, että polyoliesteri käsittää 3-hydroksi-2,2-dimetyylipropyli-3-hydroksi-2,2-dimetyylipropionaatin esterin ja 2-butyli-2-etyyli-1,3-propaanidiolin esterin seoksen.
- 25 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että 2-butyli-2-etyyli-1,3-propaanidiolin ja 3-hydroksi-2,2-dimetyylipropyli-3-hydroksi-2,2-dimetyylipropionaatin moolisuhde on 5:95 - 99:1.
- 30 7. Jäähdytysaineseos, joka käsittää kloorittoman fluorihilivetypohjaisen jäähdytysaineen sekä siihen sekoittuneen, polyoliesteriä sisältävän voiteluaineen, t u n n e t t u siitä, että polyoliesteri käsittää 3-hydroksi-2,2-dimetyylipropyli-3-hydroksi-2,2-dimetyylipropio-

naatin esterin ja neopentyyliglykolin, 2-etyyli-1,3-heksaanidiolin tai 1,4-dimetylolisykloheksaanin polyoliesterin seoksen.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 3 - 7 mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että polyoliesterien seos on valmistettu *in situ*.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että polyoliesterin karboksyylihappotähde on peräisin lineaarisesta tai haaroittuneesta C_4 - C_{18} karboksyylihaposta tai tämän anhydridistä, tai se on peräisin lineaaristen tai haaroittuneiden C_4 - C_{18} -karboksyylihappojen tai näiden anhydridien seoksesta.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että karboksyylihappotähde on peräisin 2-etyyliheksaanihaposta, oktaanihaposta ja/tai lauriinihaposta.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että esterin karboksyylihappotähde on peräisin yksi- ja kaksiemäksisten karboksyylihappojen seoksesta.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että yksiarvoinen karboksyylihappotähde on peräisin lineaarisista tai haaroittuneista C_4 - C_{18} -karboksyylihapoista, näiden anhydrideistä tai seoksista.

13. Patenttivaatimuksen 11 tai 12 mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että kaksi-arvoinen karboksyylihappotähde on peräisin oksaalihaposta, malonihaposta, dimetyylimalonihaposta, meripihkahaposta, glutaarihaposta, adipiinihaposta, sebasiinihaposta, pimeliinihaposta, suberiinihaposta tai atselaniinihaposta, tai syklistä anhydridistä kuten meripihkahappoanhydridistä tai sen aikyylijohdannaisesta, tai trimellititiinianhydridistä.

14. Jonkin patenttivaatimuksen 11 - 13 mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä, että yksi- ja kaksiemäksisten karboksyylihappojen moolisuhde seoksessa on 50:50 - 95:5.

15. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen jäähdytysaineseos, t u n n e t t u siitä,

että fluorattu hiilivetyypohjainen-jäähdytysneste on fluorihiiilivety 134, fluorihiiilivety 134a, fluorihiiilivety 143, fluorihiiilivety 143a, fluorihiiilivety 152 tai fluorihiiilivety 152a tai fluorihiiilivetyjen seos.

5 16. 3-hydroksi-2,2-dimetyylipropyli-3-hydroksi-2,2-dimetyylipropionaatin kompleksies-
terit, jotka sisältävät sen yksi- että kaksimäksisten karboksyylihappojen tähteitä.

10 17. Patenttivaatimuksen 16 mukaiset esterit, t u n n e t u t siitä, että esterien yksiarvoiset
karboksyylihappotähteet ovat peräisin lineaarisista tai haaroittuneista C₄-C₁₈-karboksyyli-
hapoista, näiden anhydrideistä tai seoksista.

15 18. Patenttivaatimuksen 16 tai 17 mukaiset esterit, t u n n e t u t siitä, että esterien kak-
siarvoiset karboksyylihappotähteet ovat peräisin oksaalihaposta, malonihaposta,
dimetyylimalonihaposta, meripihkahaposta, glutaarihaposta, adipiinihaposta, sebaasiiniha-
posta, pimeliinihaposta, suberiinihaposta tai atselaniinihaposta, tai syklisestä anhydridistä,
kuten meripihkahappoanhydridistä tai sen alkyylijohdannaisesta, tai trimellititiinianhydry-
distä.

20 19. Jonkin patenttivaatimuksen 16 - 18 mukaiset esterit, t u n n e t u t siitä, että yksi- ja
kaksimäksisten karboksyylihappotähteiden moolisuhde esterissä on 50:50 - 95:5.

20. Jonkin patenttivaatimuksen 16 - 19 mukaiset esterit, t u n n e t u t siitä, että ne ovat
seoksessa jonkin toisen polyolin esterien ja/tai kompleksiesterien kanssa.

25 21. Patenttivaatimuksen 20 mukaiset esterit, t u n n e t u t siitä, että ne ovat seoksessa
NPG:n tai BEPD:n esterien ja/tai kompleksiesterien kanssa.

22. Jonkin patenttivaatimuksen 16 - 21 mukaisen esterin käyttö voiteluaineiden perusöl-
jynä.

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee jäähdytysaineseosta, joka käsittää kloorittoman fluorihilivetyypohjaisen jäähdytysaineen sekä siihen sekoituneen, polyoliesteriä sisältävän voiteluaineen. Keksinnön mukaan polyoliesteri käsittää 3-hydroksi-2,2-dimetyylipropyli-3-hydroksi-2,2-dimetyylipropionaatin esterin, jonka karboksyylihappotähde on peräisin lineaarisesta tai haaroittuneesta C_4 - C_{18} -karboksyylihaposta tai tämän anhydridistä, tai se on peräisin lineaaristen tai haaroittuneiden C_4 - C_{18} -karboksyylihappojen tai näiden anhydridien seoksesta. Keksintö koskee myös uusia 3-hydroksi-2,2-dimetyylipropyli-3-hydroksi-2,2-dimetyylipropionaatin kompleksiestereitä, jotka sisältävät sen yksi- että kaksimäksisten karboksyylihappojen tähteitä. Uusilla estereillä on hyvä liukoisuus fluorihilivetyihin ja erinomaiset voiteluaineominaisuudet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)